

Die Additionsfähigkeit der Ni–C-σ-Bindung in **1** gegenüber CC-Mehrfachbindungssystemen ist ebenfalls schon bei 20°C sehr ausgeprägt. So wird nach Zugabe von Allen zu einer THF-Lösung von **1** durch Insertion der  $\eta^3$ -Allylkomplex **4** gebildet [95%; Fp=82°C (Zers.); Ir (KBr):  $\nu=1635$  (C=O),  $3130\text{ cm}^{-1}$  (N–H)]. **4** läßt sich zu *N,N*-Diethylmethacrylsäureamid (67%) protonieren und ergibt nach Zugabe von Et<sub>2</sub>NH und CO (1 bar) das Aminoamid Et<sub>2</sub>NCO–C(=CH<sub>2</sub>)–CH<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub> (69%), das auch bei der direkten Umsetzung von NiI<sub>2</sub> mit Allen, Et<sub>2</sub>NH und mehr als zwei Moläquivalenten CO erhalten wird<sup>[4]</sup>.

Mit Diphenylacetylen reagiert **1** unter 1,2-Addition zum ockerfarbenen Vinylkomplex **6** [75%; Fp=102°C (Zers.); IR (KBr)  $\nu=1560$  (C=O),  $3160\text{ cm}^{-1}$  (N–H)]. **6** liefert bei der Protonolyse *cis-N,N*-Diethyl-2-phenylzimtsäureamid (62%) und nach Zugabe von Et<sub>2</sub>NH mit CO (1 bar, 20°C) das *N,N,N',N'*-Tetraethyldiphenylmaleinsäurediamid (68%)<sup>[5]</sup>. Mit einem einzähnigen Phosphan wie Et<sub>3</sub>P setzt sich **1** rasch unter Ligandenaustausch zum inaktiven Carbamoylnickel-Komplex **5** (96%) um<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 5. September,  
in veränderter Fassung am 28. Oktober 1984 [Z 982]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) H. Hoberg, H. J. Riegel, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C53; b) *ibid.* 241 (1983) 245; c) H. Hoberg, F. J. Fañanás, *ibid.* 262 (1984) C24.  
[2] a) H. Hoberg, F. J. Fañanás, H. J. Riegel, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 267; b) H. J. Riegel, H. Hoberg, *ibid.* 260 (1984) 121.  
[3] H. Hoberg, F. J. Fañanás, K. Angermund, C. Krüger, M. J. Romão, *J. Organomet. Chem.* 281 (1985) 379.  
[4] F. J. Fañanás, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) 249.  
[5] F. J. Fañanás, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 135.

## CC-Verknüpfung von Alkenen mit Isocyanaten an Ni<sup>0</sup>-Komplexen – eine neue Synthese von Acrylsäureamiden

Von Heinz Hoberg\*, Klaus Sümmermann und Armin Milchereit

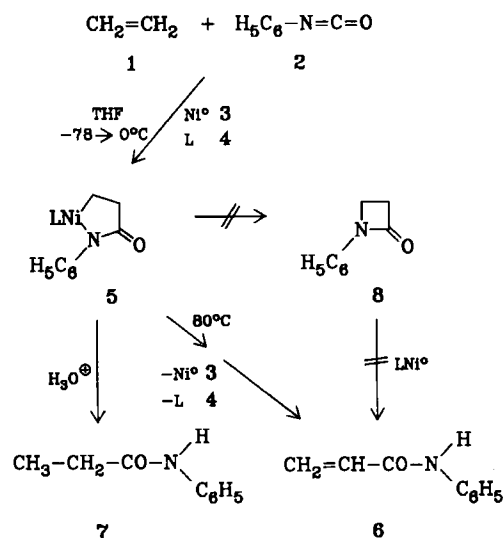
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Acrylsäurederivate werden Ni-katalysiert durch Umsetzung von Ethen mit Kohlenmonoxid und Wasser, Alkoholen oder Aminen hergestellt<sup>[1]</sup>. Reaktive Alkene wie Enamine können mit Isocyanaten auch unter Erhalt der CC-Doppelbindung reagieren<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese von Acrylsäureanilid aus Ethen und Phenylisocyanat an Nickel(0)-Komplexen.

Isocyanate reagieren mit Mehrfachbindungssystemen wie C≡C<sup>[3]</sup>, C=C<sup>[4]</sup>, C=N<sup>[5]</sup> und C=O<sup>[6]</sup> an Nickel(0)-Komplexen unter 1:1-Verknüpfung zu Nickelafünfring-Verbindungen, die Zwischenstufen in Katalysezyklen sind<sup>[7]</sup>. Die Umsetzung von Ethen **1** mit Phenylisocyanat **2** an Ni<sup>0</sup>-Komplexen **3**<sup>[8]</sup> unter Zusatz eines basischen, sterisch anspruchsvollen, einzähnigen Liganden L wie (cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P **4** führt nun zu einer CC-Verknüpfung; werden **2**, **3** und **4** (Molverhältnis 5:1:1) in Gegenwart von Ethen **1** (1 bar) in Tetrahydrofuran (THF) bei –78°C in einem Autoklaven vermischt und dann innerhalb von 20 h auf 0°C erwärmt sowie schließlich noch 2 h auf 80°C

erhitzt, so kann nach hydrolytischer Aufarbeitung das Acrylsäureanilid **6** in 90% Ausbeute (bezogen auf **3**) isoliert werden.

Das Acrylsäureanilid **6** wird schon beim Erhitzen und nicht erst bei der Hydrolyse freigesetzt, so daß die Basisreaktion einer Katalyse vorliegt. Das IR-Spektrum der erhitzten Reaktionslösung zeigt schon die typischen Banden von **6**, und die Sublimation des von leichtflüchtigen Bestandteilen befreiten, zähflüssigen Reaktionsproduktes bei ca. 60°C und 10<sup>–6</sup> bar liefert ebenfalls **6** (45%), das durch Zugabe von *n*-Pentan zu der kalten (–10°C), noch nicht auf 80°C erhitzten Reaktionslösung in 92% Ausbeute<sup>[10]</sup> ausgefällt werden kann. Die Hydrolyse von **5** ergibt erwartungsgemäß Propionsäureanilid **7** (83%).



Für die Bildung von **6** schlagen wir daher folgenden Reaktionsweg vor: Zunächst wird **1** mit **2** bei tiefer Temperatur an LNi<sup>0</sup> zu **5** verknüpft. Beim Erhitzen treten β-H-Abspaltung und reduktive Eliminierung zu **6** ein. Ein Weg über das β-Lactam **8** (**5** → **8** → **6**) läßt sich ausschließen, da das auf unabhängigem Wege hergestellte **8** an LNi<sup>0</sup> nicht zu **6** isomerisiert.

Die formale Addition einer vinyllischen C–H-Bindung von Ethen an die CN-Doppelbindung des Isocyanates ist die erste metallinduzierte Synthese eines Acrylsäurederivates aus einem nichtaktivierten Alken und einem Isocyanat.

Eingegangen am 22. November 1984 [Z 1082]

- [1] N. von Kutepow in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*. Bd. 7, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 80.  
[2] R. Richter, H. Ulrich in S. Patai: *The chemistry of cyanates and their thio derivatives*. Part 2, Wiley, New York 1977, S. 688.  
[3] H. Hoberg, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) C35.  
[4] H. Hoberg, K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) 239; H. Hoberg, K. Sümmermann, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.  
[5] H. Hoberg, K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 383.  
[6] H. Hoberg, K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.* 264 (1984) 379.  
[7] H. Hoberg, K. Sümmermann, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1032.  
[8] Ni<sup>0</sup>: z. B. (cod)Ni mit cdt=1,5,9-Cyclododecatrien oder (cod)<sub>2</sub>Ni mit cod=1,5-Cyclooctadien.  
[9] Metallacyclen vom Typ **5** sind auch durch oxidative Addition von Acrylsäureamiden an LNi<sup>0</sup> zugänglich: T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7448.  
[10] Von **5** wurde eine korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Ni, P) erhalten: Fp=170°C (Zers.); IR (KBr):  $\nu=1510\text{ cm}^{-1}$  (C=O); MS: kein Molekülpeak, nur Fragment-Ionen.

[\*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. K. Sümmermann, A. Milchereit  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1